日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

09.09.03

REC'D 2 3 OCT 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2003年 5月27日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-149913

[ST. 10/C]:

17. W. A

[J P 2 0 0 3 - 1 4 9 9 1 3]

出 願 人 Applicant(s):

株式会社キッツ

PRIORITY DOCUMENT SUBMITTED OR TRANSMITTED IN

COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年10月10日

今井康

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 PKIT061046

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23G 1/10

B08B 9/02

C23F 15/00

F16L 58/00

【発明者】

【住所又は居所】 山梨県北巨摩郡長坂町長坂上条2040番地 株式会社

キッツ長坂工場内

【特許出願人】

【識別番号】 390002381

【氏名又は名称】 株式会社キッツ

【代理人】

【識別番号】 100081293

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 哲男

【電話番号】 03-3438-1465

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-262703

【出願日】 平成14年 9月 9日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010892

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

【発明の名称】 バルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出 防止法及びその銅合金製配管器材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛を含有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を、鉛を効果的に除去する処理温度と処理時間のもとで洗浄し、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を効果的に脱鉛化するようにしたことを特徴とするバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛溶出防止法。

【請求項2】 硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を効果的に除去する処理温度と処理時間のもとで洗浄し、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を効果的に脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理するようにしたことを特徴とするバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

【請求項3】 前記洗浄液のうち、インヒビターとしての塩酸により、接液部表面にC1⁻イオンによる膜を形成するようにした請求項1又は2に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

【請求項4】 前記洗浄液の硝酸濃度を0.5~7wt%、塩酸濃度を0.05~0.7wt%とした請求項1乃至3の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

【請求項5】 前記処理温度を10℃以上50℃以下とした請求項1乃至4の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

【請求項6】 前記処理時間を20秒から30分とした請求項1乃至5の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

【請求項7】 少なくとも、脱脂工程と、脱脂工程後の水洗工程と、酸洗浄

工程、及び酸洗浄工程後の水洗工程とからなることを特徴とするバルブ・管継手 等の銅合金製配管器材の鉛溶出防止法。

【請求項8】 少なくとも、脱脂工程と、脱脂工程後の水洗工程と、めっき工程と、酸洗浄工程、及び酸洗浄工程後の水洗工程とからなることを特徴とするバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

【請求項9】 前記めっき工程前に鉛除去工程を設けた請求項8に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

【請求項10】 前記鉛除去工程の洗浄液は、前記酸洗浄工程の洗浄液と同一成分、同一濃度である請求項8又は9に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

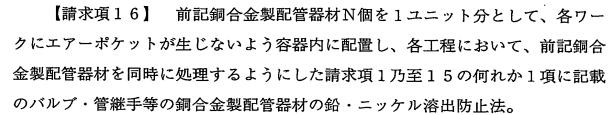
【請求項11】 前記鉛除去工程で用いた洗浄液を、前記酸洗浄工程の洗浄液として再利用した請求項9乃至10の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

【請求項12】 少なくとも、前記脱脂工程から排出されるアルカリ性廃液と、前記酸洗浄工程から排出される酸性廃液とを混合して中和処理すると共に、前記脱脂工程後の水洗工程から排出される希薄なアルカリ性廃液と、前記酸洗浄工程後の水洗工程から排出される希薄な酸性廃液とを混合して中和処理するようにした請求項7万至11の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

【請求項13】 前記脱脂工程前に湯洗工程を設けることで、付着物を除去するようにした請求項7乃至12の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

【請求項14】 前記脱脂工程後の水洗工程を経た後に、中和工程を設けることで、アルカリ成分を完全に中和除去するようにした請求項7乃至13の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

【請求項15】 前記酸洗浄工程後の水洗工程を経た後に、防錆工程を設けた請求項7乃至14の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。



【請求項17】 鋳造後、又は鍛造後加工した構成部品を個々に脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理して完成品に組み立てるようにした請求項1乃至16の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

【請求項18】 鋳造後、又は鍛造後加工した複数の部品で構成された完成 品の状態で脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理するように した請求項1乃至17の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器 材の鉛・ニッケル溶出防止法。

【請求項19】 脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理 する銅合金は、黄銅又は青銅である請求項1乃至18の何れか1項に記載のバル ブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

【請求項20】 硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛を含有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を、鉛を効果的に除去する処理温度と処理時間のもとで洗浄し、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を効果的に脱鉛化したことを特徴とするバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

【請求項21】 硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を効果的に除去する処理温度と処理時間のもとで洗浄し、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を効果的に脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理したことを特徴とするバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

【請求項22】 少なくとも、脱脂工程と、脱脂工程後の水洗工程と、酸洗 浄工程と、及び酸洗浄工程後の水洗工程とを順次経て処理したことを特徴とする バルブ・管継手等の銅合金製配管器材。 【請求項23】 少なくとも、脱脂工程と、脱脂工程後の水洗工程と、めっき工程と、酸洗浄工程と、及び酸洗浄工程後の水洗工程とを順次経て処理したことを特徴とするバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

【請求項24】 前記めっき工程前に鉛除去工程を設けて処理した請求項2 3に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

【請求項25】 前記脱脂工程前に湯洗工程を設けることで、付着物を除去した請求項22万至24の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

【請求項26】 前記脱脂工程後の水洗工程を経た後に、中和工程を設けることで、アルカリ成分を完全に中和除去した請求項22万至25の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

【請求項27】 前記酸洗浄工程後の水洗工程を経た後に、防錆工程を設けて防錆処理をした請求項22万至26の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

【請求項28】 鋳造後、又は鍛造後加工した構成部品を個々に脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理して、完成品に組み立てた請求項20万至27の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

【請求項29】 鋳造後、又は鍛造後加工した複数の部品で構成された完成品の状態で脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理した請求項20万至28の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

【請求項30】 脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理 した銅合金は、黄銅又は青銅である請求項20乃至29の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

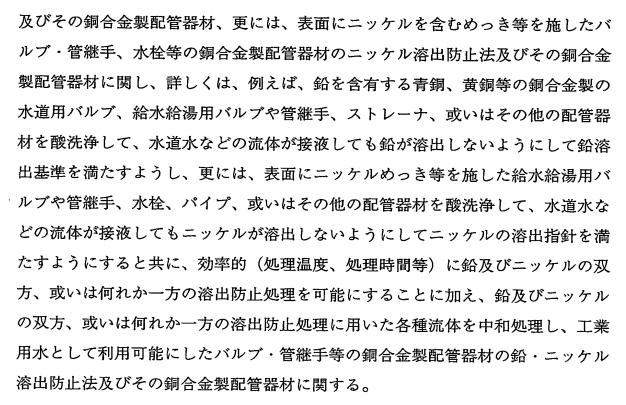
【請求項31】 黄銅は、耐脱亜鉛化した材料である請求項30に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、鉛を含有するバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛溶出防止法



[0002]

【従来の技術】

通常、水道用、給水給湯用の配管には、バルブ、管継手、ストレーナ、或いは その他の配管器材が設けられており、これらの配管器材は、鋳造性、機械加工性 並びに経済性に優れた青銅や黄銅などの銅合金製のものが多く用いられている。

[0003]

特に、青銅や黄銅製のバルブや継手は、青銅にあっては鋳造性や機械加工性を 、黄銅にあっては切削性や熱間鍛造性等の特性を良好にするため、鉛(Pb)を 所定量添加した合金が使用されている。

しかし、このような鉛を含有した青銅・黄銅製のバルブに水道水などの流体を 供給すると、バルブの接液部表面層に析出している鉛含有金属の鉛部分が水道水 に溶出することが考えられる。

そこで、従来より飲用に供せられる水道水は、特定の方法によって行う評価検 定方法によって、鉛溶出の水質基準が規定され、これに適合するものでなければ ならない。

[0004]

鉛は人体に有害な物質であることから、その溶出量は、極力少なくする必要があり、最近は、バルブ等の配管器材における鉛溶出の水質基準の規制が更に厳しくなりつつある。

[0005]

このような状況下において、これらの条件を満足するバルブ等の配管器材の開発が切望され、酸洗浄処理、又はアルカリ洗浄処理等の各種の鉛溶出防止法が提案されている。

例えば、現在実施されている酸洗浄処理による鉛溶出防止法として、硝酸と、 インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛を含有する銅合金製配管 器材の少なくとも接液部を洗浄して、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を脱鉛化する技術が知られている(例えば、特許文献1 参照。)。

また、現在実施されているアルカリ洗浄処理による鉛溶出防止法として、鉛含有銅合金を、酸化剤を添加したアルカリ性のエッチング液に浸漬し、鉛含有銅合金材の表面の鉛を選択的に溶解除去する技術が知られている(例えば、特許文献 2参照。)。

[0006]

【特許文献1】

特許第3345569号公報(第1-2頁、第1図)

【特許文献2】

特許第3182765号公報(第1-2頁、第1図)

[0007]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許第3182765号公報(特許文献2)は、一連の処理工程のなかで、頻繁に温度変化を伴なうため、処理における熱エネルギーのロスが生じるという問題を有している。

さらに、特許第3182765号公報(特許文献2)のように、鉛含有銅合金 材の外部表面をめっきしながら、同時に内部表面の鉛溶出低減処理を行う技術が 開示されている。バルブ、管継手、水栓等の配管器材には、外部表面の美観、耐 食性、及び耐摩耗性の向上等の目的でニッケルめっきをはじめとした各種めっき 処理が施されているが、配管器材に水道水などの流体を供給すると、このニッケル成分が溶出するおそれがある。このニッケルは、人体に入った場合、腸でほとんど吸収されないことから経口毒性は低いが、アレルギー等を引き起こすという 問題を有している。そこで、WHOの飲料水ガイドライン改定案や、厚生労働省で検討されている管理項目指針案のニッケル溶出上限値(0.02mg/1、或いは0.01mg/1)を満たす配管器材が求められている。

さらに、鉛溶出防止処理に用いた各種流体をただちに廃液とするのではなく、 工業用水として再利用可能にすることにより、大幅なコスト削減を可能にし、環 境への影響を十分配慮した技術が求められている。

[0008]

本発明は、上記の実情に鑑みて鋭意研究の結果開発に至ったものであり、鉛を含有した金属製の配管器材の使用に際して、従来の基準と比較して鉛溶出量を大幅に削減し、更には、表面にニッケルめっき等を施した配管器材においては、配管器材内面に付着したニッケルを確実に除去することで、ニッケル溶出を防止し、また、効率的(処理温度、処理時間等)な鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方の溶出防止処理を可能にすると共に、溶出防止処理に用いた各種流体を中和処理し、工業用水として利用可能にすることにより、大幅なコスト削減を可能にし、環境への影響を十分配慮した技術を提供することを目的としたものである

[0009]

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するため、請求項1に係る発明は、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛を含有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を、鉛を効果的に除去する処理温度と処理時間のもとで洗浄し、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を効果的に脱鉛化するようにしたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛溶出防止法である。

[0010]

請求項2に係る発明は、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液に

よって、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を効果的に除去する処理温度と処理時間のもとで洗浄し、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を効果的に脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理するようにしたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

[0011]

請求項3に係る発明は、前記洗浄液のうち、インヒビターとしての塩酸により、接液部表面にCl⁻イオンによる膜を形成するようにしたバルブ・管継手等の 銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

[0012]

請求項4に係る発明は、前記洗浄液の硝酸濃度を $0.5\sim7$ w t %、塩酸濃度を $0.05\sim0.7$ w t %としたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

[0013]

請求項5に係る発明は、前記処理温度を10℃以上50℃以下としたバルブ・ 管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

$[0\ 0\ 1\ 4\]$

請求項6に係る発明は、前記処理時間を20秒から30分としたバルブ・管継 手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

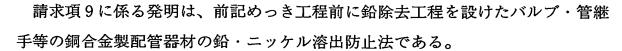
[0015]

請求項7に係る発明は、少なくとも、脱脂工程と、脱脂工程後の水洗工程と、 酸洗浄工程、及び酸洗浄工程後の水洗工程とからなるバルブ・管継手等の銅合金 製配管器材の鉛溶出防止法である。

[0016]

請求項8に係る発明は、少なくとも、脱脂工程と、脱脂工程後の水洗工程と、 めっき工程と、酸洗浄工程、及び酸洗浄工程後の水洗工程とからなるバルブ・管 継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

[0017]



[0018]

請求項10に係る発明は、前記鉛除去工程の洗浄液は、前記酸洗浄工程の洗浄液と同一成分、同一濃度としたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

[0019]

請求項11に係る発明は、前記鉛除去工程で用いた洗浄液を、前記酸洗浄工程 の洗浄液として再利用したバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル 溶出防止法である。

[0020]

請求項12に係る発明は、少なくとも、前記脱脂工程から排出されるアルカリ性廃液と、前記酸洗浄工程から排出される酸性廃液とを混合して中和処理すると共に、前記脱脂工程後の水洗工程から排出される希薄なアルカリ性廃液と、前記酸洗浄工程後の水洗工程から排出される希薄な酸性廃液とを混合して中和処理するようにしたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

[0021]

請求項13に係る発明は、前記脱脂工程前に湯洗工程を設けることで、付着物を除去するようにしたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

[0022]

請求項14に係る発明は、前記脱脂工程後の水洗工程を経た後に、中和工程を 設けることで、アルカリ成分を完全に中和除去するようにしたバルブ・管継手等 の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

[0023]

請求項15に係る発明は、前記酸洗浄工程後の水洗工程を経た後に、防錆工程 を設けたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である



請求項16に係る発明は、前記銅合金製配管器材N個を1ユニット分として、 各ワークにエアーポケットが生じないよう容器内に配置し、各工程において、前 記銅合金製配管器材を同時に処理するようにしたバルブ・管継手等の銅合金製配 管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

[0025]

請求項17に係る発明は、鋳造後、又は鍛造後加工した構成部品を個々に脱鉛 化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理して完成品に組み立てるよ うにしたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

[0026]

請求項18に係る発明は、鋳造後、又は鍛造後加工した複数の部品で構成された完成品の状態で脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理するようにしたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

[0027]

請求項19に係る発明は、脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方 を処理する銅合金は、黄銅又は青銅であるバルブ・管継手等の銅合金製配管器材 の鉛・ニッケル溶出防止法である。

[0028]

請求項20に係る発明は、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛を含有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を、鉛を効果的に除去する処理温度と処理時間のもとで洗浄し、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を効果的に脱鉛化したバルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

[0029]

請求項21に係る発明は、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を効果的に除

去する処理温度と処理時間のもとで洗浄し、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成 した状態により、接液部表面層を効果的に脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或い は何れか一方を処理したバルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

[0030]

請求項22に係る発明は、少なくとも、脱脂工程と、脱脂工程後の水洗工程と、酸洗浄工程と、及び酸洗浄工程後の水洗工程とを順次経て処理したバルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

[0031]

請求項23に係る発明は、少なくとも、脱脂工程と、脱脂工程後の水洗工程と、めっき工程と、酸洗浄工程と、及び酸洗浄工程後の水洗工程とを順次経て処理 したバルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

[0032]

請求項24に係る発明は、前記めっき工程前に鉛除去工程を設けて処理したバルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

[0033]

請求項25に係る発明は、前記脱脂工程前に湯洗工程を設けることで、付着物 を除去したバルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

[0034]

請求項26に係る発明は、前記脱脂工程後の水洗工程を経た後に、中和工程を 設けることで、アルカリ成分を完全に中和除去したバルブ・管継手等の銅合金製 配管器材である。

[0035]

請求項27に係る発明は、前記酸洗浄工程後の水洗工程を経た後に、防錆工程 を設けて防錆処理をしたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

[0036]

請求項28に係る発明は、鋳造後、又は鍛造後加工した構成部品を個々に脱鉛 化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理して、完成品に組み立てた バルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

[0037]

請求項29に係る発明は、鋳造後、又は鍛造後加工した複数の部品で構成された完成品の状態で脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理したバルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

[0038]

請求項30に係る発明は、脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方 を処理した銅合金は、黄銅又は青銅である。

請求項31に係る発明は、黄銅は、耐脱亜鉛化した材料である。

[0039]

【発明の実施の形態】

本発明における鉛溶出防止法を鉛を含有した青銅・黄銅製のバルブに適用した一実施形態を図面に基づいて説明する。

図1に示すように、鋳造後、加工を終えたバルブ部品(又は継手、水栓部品等)1は、搬送中にお互いがぶつかり、打跡やキズがつかない様、網目状で耐熱・耐薬品性を有する専用容器2内に並べる。また、並べる際には、各ワーク内に、気泡が留まってしまう部位となるエアーポケット11ができない様、気泡がワークの上方や側方に排除される方向にワークを配置するのがよく、並べ方についての一例を図2に示す。

また、バルブ形状は複雑であるため、各処理槽における浸漬時は、揺動、或い は超音波刺激を与え、わずかに残る気泡も完全に除去することで、バルブ部品 1 の接液部位全体に洗浄液が接するようにする。

図3に示すように、バルブ部品1は、前記専用容器2に入ったままで、後述するすべての工程を行ない、処理後、前記専用容器2より取り出して組立工程に入る。なお、本実施形態では各工程へ搬送させる手段としてベルトコンベア3を採用している。また、図1に示すように、鋳造後、加工を終えた複数の部品で構成された完成品(本実施形態では、バルブ)1 a の状態で酸洗浄することもできる

[0040]

CAC406製品を用いて、未処理品、鋳造後洗浄処理し加工(切削加工)したもの、並びに鋳造後加工(切削加工)し洗浄処理したものにおける各鉛浸出量

[0041]

【表1】

CAC406製品の鉛成分測定結果

	鉛浸出量 (mg/1)
未処理品	0.04
鋳造後洗浄処理し加工したもの	0. 017
鋳造後加工し洗浄処理したもの	0. 003

[0042]

また、C3771製品を用いて、未処理品、鍛造後洗浄処理し加工(切削加工)したもの、並びに鍛造後加工(切削加工)し洗浄処理したものにおける各鉛浸出量を表2に示す。鉛浸出量は、JIS S3200-7「水道用器具における浸出性能試験方法」の規定に基づき、配管途中に設置される給水用具として実施した浸出量の補正値である。なお、125型黄銅(C3771)製ねじ込み形仕切弁 呼び径1/2Bで実施した。洗浄処理の条件は、上記CAC406製品の場合と同様である。

[0043]

【表 2】

C3771製品の鉛成分測定結果

処理条件	鉛浸出量 (mg/l)
未処理品	0.02
鍛造後洗浄処理し加工したもの	0. 012
鍛造後加工し洗浄処理したもの	0. 003

[0044]

表1及び表2に示すように、CAC406製品、及びC3771製品共に、鋳 鍛造後加工し洗浄処理したものが、最も鉛浸出量が少ないことが確認できた。

このように、切削加工を行うことにより、配管器材表面に偏析した鉛を予め除去できることに加え、切削加工面は、鋳肌面、或いは鍛上り面と比べ、単位領域当りの表面積が小さくなり、接液部分が減じるため、鉛浸出を抑制することが可能となる。この切削加工を行った後に、本発明の洗浄処理をすることにより、効果的に鉛浸出を抑制することが可能となる。

[0045]

本発明における鉛溶出防止法の各工程について説明する。

図4は、本発明における鉛溶出防止法の処理工程の一例を示したフローチャートである。

脱脂工程5は、加工時の切削油や防錆油の除去を行なうものである。脱脂が不十分であると、酸洗浄工程8で十分に鉛を除去できないため重要である。

なお、対象品(本実施形態では、バルブ部品1)の汚れがひどい場合は、脱脂 工程5前に湯洗工程4を設け、付着物を除去しておくと効果的である。

脱脂工程5の実施例を表3に示す。表3に示す実施例のうち、塩素系有機溶剤による環境への影響、及びエマルジョン洗剤によるBOD増加を防ぐため、アルカリキレート洗剤を採用するのが好ましい。

[0046]

【表3】

脱脂工程5の実施例

洗浄剤	温度	時間	洗浄条件
塩素系有機溶剤	常温	5分	浸漬·超音波洗浄
中性エマルジョン洗剤	常温	10分	浸漬·超音波洗浄
アルカリエマルジョン洗剤	常温	10分	浸漬·超音波洗浄
アルカリキレート洗剤	50℃	10分	浸漬、揺動
ジェットスチーム洗浄		5分	

[0047]

脱脂工程5でアルカリ洗剤を用いた場合は、酸洗浄工程8前の水洗工程6にてよく洗い落とす。また、水洗槽は複数設け、最後の水洗槽を硝酸7wt%、塩酸0.7wt%の混酸とし、容器2の移動によって持ち込まれたアルカリ洗剤成分を完全に中和除去してもよい。

この処理(中和工程7)は、中和のために設けた本槽のPH(水素イオン指数)管理を行なうことにより、水洗工程6で残存した微量なアルカリ成分を確実に除去でき、酸洗浄工程8の酸の中和による劣化を防止し、確実に鉛除去を促進させるためである。

[0048]

また、本発明は環境問題にも配慮したものであり、廃液処理コストにも注意を 払ったものである。

上記したように、本発明は、脱脂工程5ではアルカリ洗剤を用いており、鉛を取り除く酸洗浄工程8では硝酸(0.5~7wt%)と塩酸(0.05~0.7wt%)からなる混酸によって除去するものである。

即ち、図3及び図4に示すように、脱脂工程5で汚れたアルカリ洗剤と、酸洗 浄工程8で重金属を含んだ混酸溶液を共に反応させて中和処理し、沈殿物・浮遊物を固体として取り除き、油分は分離して産廃処理することができるからである。 その後、無害となった中和水は、工業用水としての活用も可能である。

[0049]

また、図3及び図4に示すように、前記脱脂工程5後の水洗工程6から排出さ

れる希薄なアルカリ性廃液と、前記酸洗浄工程8後の水洗工程9から排出される 希薄な酸性廃液とを混合して中和処理し、沈殿物・浮遊物を固体として取り除き 、油分は分離して産廃処理することができる。その後、無害となった中和水は、 工業用水としての活用も可能である。

なお、脱脂工程5で使用されたアルカリ洗剤廃水のmol濃度×廃水量で算出される値と、酸洗浄工程8で使用された混酸廃水のmol濃度×廃水量で算出される値とを略等しく制御すれば、中和工程7で新たにアルカリ、或いは酸溶液を使用せずとも、両廃水を混ぜるのみで中和処理でき、効率的、且つ、量産コストを大幅に低減させることが可能となる。

[0050]

一方、脱脂工程、及び鉛を取り除く洗浄工程を共にアルカリ溶液中で実施する 方法も知られているが、この場合、廃液を処理する際、中和処理するために大量 の酸を別途準備しなければならず、大幅なコストアップにつながる。

また、イオン交換膜による処理液のリサイクル手法もあるが、本対象製品であるバルブは、加工後、すぐに専用容器2ごと本処理が実施される。よって、専用容器2内に残留している微量の切削油、防錆油、その他の付着物が廃液に含まれる。したがって、濾過膜がすぐ目詰まりしてイオン交換膜による処理液のリサイクルは適さない。

[0051]

ここで、酸洗浄工程8における処理温度と処理時間について説明する。

洗浄液は、硝酸($0.5 \sim 7 \text{ w t \%}$)と塩酸($0.05 \sim 0.7 \text{ w t \%}$)からなる混酸であり、処理温度 x は、 $10 \text{ C} \leq x \leq 50 \text{ C}$ の温度域であり、好ましくは、常温域である。常温域とは、洗浄液を加熱も冷却もしない状態の温度が取り得る範囲をいい、処理される配管器材の温度や、処理槽外部の雰囲気により変動し得る温度の範囲をいう。具体的には、 $10 \text{ C} \sim 30 \text{ C}$ の範囲であり、とりわけ、 $15 \text{ C} \sim 30 \text{ C}$ が好ましく、25 C が最適である。処理時間 y は、 $5 \text{ G} \leq y \leq 30 \text{ C}$ が好ましい。

[0052]

処理温度xを10 $\mathbb{C} \leq x \leq 50$ \mathbb{C} とした理由について説明する。

処理温度が50℃を上回ると、洗浄液中に沸騰による気泡が目立ち始め、被処理物である配管器材中にエアーポケットが生じ易くなり、洗浄液が配管器材表面に接液しない部分が発生する。また、水及び酸の蒸発が激しくなり、洗浄液等の濃度管理が難しくなると共に、酸の蒸発により処理作業の環境が悪くなるため、処理作業域や作業者の耐酸対策が必要となる。一方、処理温度が10℃を下回ると、冷えた配管器材が処理槽に入ってきた場合、洗浄液が0℃近くに下がって凍結するおそれがあることから、配管器材を量産処理しても洗浄液が凍結するおそれのない温度として10℃以上としている。

[0053]

処理時間 y を 5 分≤ y ≤ 3 0 分とした理由について説明する。

処理時間が30分を超える場合は、処理時間をかけても鉛除去の効率はそれほど上がらず、また、処理時間がかかりすぎて量産処理には不向きである。

一方、処理時間が5分を下回る場合は、処理温度を上げても鉛の溶出防止には 不十分であることから5分以上としている。

[0054]

ここで、JIS 10Kゲートバルブ(CAC406製) 呼び径1/2Bを用いて、各処理温度、処理時間での酸洗浄後の鉛成分測定結果を表4に示し、表4の結果を図5に示す。

なお、鉛浸出量は、JIS S3200-7「水道用器具における浸出性能試験方法」の規定に基づき、配管途中に設置される給水用具としてコンディショニング及び浸出試験を実施した浸出量の補正値である。

[0055]

【表 4】

酸洗浄後の鉛成分測定結果

薬液濃度	温度	時間	鉛浸出量 (m g/l)
硝酸 4wt%	10℃	30分	0.004
塩酸 0.4wt%			
硝酸 4w t%	25℃	10分	0. 005
塩酸 0.4wt%			
硝酸 4w t%	50℃	10分	0. 002
塩酸 0.4wt%			
硝酸 4w t%	25℃	5分	0. 012
塩酸 0.4wt%			
硝酸 4w t%	50℃	5分	0.003
塩酸 0.4w t%			

[0056]

表4に示すように、処理温度25℃、処理時間5分では、鉛浸出量が多く、鉛除去は不十分である。

また、処理温度50℃、処理時間10分の処理条件と、処理温度50℃、処理時間5分の処理条件とでは、鉛浸出量は略同じであったことから、処理時間を10分かける必要はない。

表 4 の測定結果から、y=250/x(処理温度 10 $\mathbb{C} \le x \le 50$ \mathbb{C} 、処理時間 5 $\mathcal{G} \le y \le 30$ \mathcal{G})を満たす条件にて洗浄を行うことにより、過剰な処理温度や処理時間をかけることなく、0.01 m \mathcal{G} \mathbb{C} \mathbb{C} 以下という厳しい鉛溶出基準を満たす銅合金製配管器材を得ることができる。

[0057]

また、本実施形態では、既存するバルブにも対応可能であり、その際は、パッキン、ガスケット等金属以外の部品も洗浄液に浸漬されるため、洗浄時間、温度、濃度によっては前記部品の劣化も考慮され、その場合は、フッ素ゴム等の耐薬品性材質の部品を用いればよい。

なお、本実施形態では、弁体等のメッキ(クロム、ニッケル)部品が、変食、 孔食等の腐食を生じないため、バルブ、水栓金具、管継手等の銅合金製配管器材 を完成品の状態で酸洗浄できる利点を有する。

[0058]

図3に示すように、脱脂工程5、及び酸洗浄工程8では処理槽を複数設け、互 いにパイプ等で連通する構成としている。そして、最上流の槽へ新しい薬液を補 充し、最下流の槽から廃水している。これにより、使用済み薬液処理量をできる 限り抑えている。

容器 2 が各層を順番に移動しながら工程を進むため、薬液が著しく劣化するの は、脱脂工程5、及び酸洗浄工程8の最初の槽である。

よって、使用済み薬液は、図3に示すように、各工程の最初の槽より抜き取り 、アルカリ洗剤と混酸を中和反応させて、析出した固体重金属をろ過して廃棄物 として処分し、無害な中和水はそのまま下水処理する。よって、使用済み薬液処 理に関するコストを低減できる。

なお、中和工程7、及び後述する防錆工程10は、廃液処理は行わず、処理液 の自然減に対するつぎ足しのみを行う。

[0059]

洗浄液は、硝酸等の鉛を侵食する酸を水道水或いは純水に混入したものを使用 したり、又は、硝酸にインヒビター効果をもつ塩酸を混合した混酸を水道水或い は純水に混入したものを使用する。この場合、塩酸のC1=イオンが銅表面に均 一に膜を作りながら侵食するので、光沢面を保持しながら侵食する。

このとき鉛部分では、塩酸鉛、硝酸鉛が形成され、そしてこれらの塩はともに 混酸に溶解性であるから、侵食が持続する。

[0060]

ここで、洗浄液に含まれる酸について説明する。

一般に酸は、鉛を腐食(酸化)させることが知られているが、鉛は酸との反応 で酸化被膜を形成し易いため、連続的な腐食をおこしにくい。しかし、硝酸、塩 酸、及び有機酸等の酢酸は鉛を連続的に腐食し、中でも硝酸(HNOa)の腐食 速度が最も高い値を示す。

一方、塩酸(HC1)は、硝酸に比して鉛の腐食速度は遅いものの、銅との化 合力が高いため、硝酸との混酸で酸洗した場合、硝酸と銅が化学反応して酸化銅 (Cu₂O又はCuO)を形成する以前に、バルブの表面に塩化銅(CuC1)

皮膜を形成し、硝酸による銅の腐食を抑制するいわゆるインヒビター効果を奏する。したがって、塩酸が含まれることで、バルブの表面の銅の酸化が無くなり、 黒く変色するといった不具合を防止して、金属の光沢を維持できる。

[0061]

酸洗浄工程 8 後、速やかに水洗し(水洗工程 9)、リン酸とリン酸塩水溶液に 浸漬させる(防錆工程 1 0)。酸洗浄工程 8 では、鉛と共に亜鉛も溶出除去して いるため、空気中に乾燥放置すると錆びやすくなるため、リン酸、及びリン酸塩 水溶液に浸漬させ、防錆処理を行う。

また、70~80℃水溶液中で行うことにより、湯洗工程も兼ね備えている。 防錆工程10の実施例を表5に示す。

[0062]

【表5】

防錆工程10の実施例

薬液濃度	温度	時間
市販リン酸皮膜液	70℃	5分
1w t %		

[0063]

なお、本例では、防錆処理にリン酸皮膜処理を用いたが、湯洗工程後、例えば、ベンゾトリアゾールを成分とする市販防錆剤とする処理でもよく、実施例を表 6に示す。

[0064]

【表 6】

ベンゾトリアゾールによる皮膜処理工程の実施例

処理工程	温度	時間
湯洗工程	70℃	5分
防錆工程	40℃	20秒
成分とする市販防錆剤		

[0065]

すべての工程を通過した容器2は、組立工程に運ばれ、容器2よりバルブ部品 (又は継手部品等) 1を取り出し、組立・検査を行う。なお、この検査工程にて 再び水没テストを実施するため、バルブは完全に乾燥していなくて良い。

表7にCAC406製品の処理後の鉛成分測定結果を、表8にC3771製品の処理後の鉛成分測定結果を表す。

[0066]

【表7】

CAC406製品の鉛成分測定結果

工程	実施条件	処理時間
湯洗工程	50℃湯洗槽	5分浸漬
脱脂工程	50℃アルカリキレート洗剤 50g/l	10分浸漬
水洗工程	常温	10分浸漬
洗浄工程	常温、硝酸 4w t %、塩酸 0.4w t %混酸	10分浸漬
水洗工程	常温	10分浸漬
防錆工程	70℃市販リン酸皮膜液 1w t %	30秒浸漬
浸出試験結果	JIS B 2011 青銅弁 10K ねじ込み形仕切弁	0.003m g/l
	呼び径1/2で実施	

[0067]

【表8】

C 3 7 7 1 製品の鉛成分測定結果

工程	実施条件	処理時間
湯洗工程	50℃湯洗槽	5分浸漬
脱脂工程	50℃アルカリキレート洗剤 50g/1	10分浸漬
水洗工程	常温	10分浸漬
洗浄工程	常温、硝酸 4w t %、塩酸 0.4w t %混酸	10分浸漬
水洗工程	常温	10分浸漬
防錆工程	70℃市販リン酸皮膜液 1w t %	30秒浸漬
浸出試験結果	 125型 黄銅製ねじ込み形仕切弁	0.003mg/1
	呼び径1/2で実施	

[0068]

したがって、表7及び表8に示すように、CAC406製品、及びC3771製品共に、鉛浸出量を0.003mg/1という極めて微量にすることが実現できた。

[0069]

次に、本発明における鉛・ニッケル溶出防止法の一実施形態を図面に基づいて 説明する。

上述した鉛溶出防止法と同様、図1に示すように、鋳造後、加工を終えたバルブ部品(又は継手、水栓部品等)1は、搬送中にお互いがぶつかり、打跡やキズがつかない様、網目状で耐熱・耐薬品性を有する専用容器2内に並べる。また、並べる際には、各ワーク内に、気泡が留まってしまう部位となるエアーポケット11ができない様、気泡がワークの上方や側方に排除される方向にワークを配置するのがよい。

また、バルブ形状は複雑であるため、各処理槽における浸漬時は、揺動、或は 超音波刺激を与え、わずかに残る気泡も完全に除去することで、バルブ部品の接 液部位全体に洗浄液が接するようにする。

バルブ部品1は、前記専用容器2に入ったままですべての工程を行ない、処理 後、前記専用容器2より取り出して組立工程に入る。また、鋳造後、加工を終え た複数の部品で構成された完成品(本実施形態では、バルブ)1 a の状態で酸洗 浄することもできる。

[0070]

本発明における鉛・ニッケル溶出防止法の各工程について説明する。

図6は、本発明における鉛・ニッケル溶出防止法の処理工程の一例を示したフローチャートであり、この処理工程は、鉛の含有量が比較的多い配管器材について特に好適である。

本実施形態における鉛・ニッケル溶出防止法を構成する湯洗工程12と、脱脂工程13と、脱脂工程13後の水洗工程14と、及び中和工程15は、上述した鉛溶出防止法における湯洗工程4と、脱脂工程5と、脱脂工程5後の水洗工程6と、及び中和工程7と同一の処理条件である。

図6に示すように、本実施形態では、めっき工程18前に鉛除去工程16を設けているが、この鉛除去工程16は、上述した鉛溶出防止法の酸洗浄工程8と同一の処理条件を採用しており、したがって、洗浄液は、硝酸(0.5~7wt%)と塩酸(0.05~0.7wt%)からなる混酸であるが、これに限定されるものではなく、別条件の酸洗浄処理、或いはアルカリ洗浄処理であってもよく、また、金属表面に鉛が偏析し易い配管器材の場合には、この鉛除去工程16前に、化学研磨処理等を施すようにしてもよい。

鉛除去工程16後、水洗工程17にて鉛除去工程16の洗浄液を十分に落とす。場合によっては、この水洗工程17を省略したり、この水洗工程17後に乾燥工程を設けてもよい。

めっき工程18は、既知のめっき処理であり、本例では、ニッケルクロムめっ き処理を行う。

酸洗浄工程 19 は、上述した鉛溶出防止法における酸洗浄工程 8 と同一の処理条件であり、したがって、洗浄液は、硝酸($0.5 \sim 7$ w t %)と塩酸($0.05 \sim 0.7$ w t %)からなる混酸である。この酸洗浄工程 19 は、ニッケルの除

去を目的としているが、後述する他の実施形態に示すように、この酸洗浄工程 1 9 でニッケル除去と鉛除去を行うことも可能である。

また、本例では、酸洗浄工程19の洗浄液と、前記鉛除去工程16の洗浄液は同一成分、同一濃度であるので、洗浄液を複数種類用意する必要がない。したがって、鉛除去工程16で用いた洗浄液を、酸洗浄工程19で用いることもでき、使用済みの薬液の処理量を低減することができる。これは、本発明の硝酸(0.5~7wt%)と塩酸(0.05~0.7wt%)からなる混酸は、鉛の除去処理を継続しても、除去能力の低下が穏やかであり、しかも、着色がほとんど生じないことから、このような再利用が可能となる。

酸洗浄工程19後、水洗工程20で速やかに水洗し、防錆工程21にてリン酸とリン酸塩水溶液に浸漬させる。なお、防錆工程21の処理条件は、鉛溶出防止法における防錆工程10と同一の処理条件である。

また、本例では、防錆工程21後、乾燥工程22を設けており、約5分間、70℃の温風で水分を除去している。

[0071]

ここで、ニッケルめっき処理等が施された配管器材におけるニッケル溶出について説明する。

例えば、電気めっきであるニッケルクロムめっきでは、配管器材をめっき液中に浸漬し、電極と対向する配管器材の外面に、ニッケルをバインダーとしてクロムの層を形成する。一方、配管器材の内面(接液部表面等)は、電極と対向しないため、めっき層は形成されないことから、ニッケルも存在しないと考えられていたが、後述するEPMA(X線マイクロアナライザ)による分析の結果、ニッケル成分の存在が確認された。さらに分析を行った結果、このニッケルは、めっきによる金属ニッケルではなく、めっき液中のニッケル塩成分(硫酸ニッケルや塩化ニッケル)がめっき工程後も配管器材内部に留まり、乾燥して配管器材内面に付着したものであることが判明した。

[0072]

上記EPMA (X線マイクロアナライザ) による分析の結果を表9に示す。 供試品は、ニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓 (CAC406 製)呼び径25A・内容積40m1と、めっき処理が施されていないJIS横水栓(CAC406製)呼び径25A・内容積40m1で実施し、分析条件は、 $3mm \times 2mm$ 平面、深さ約 1.0μ mの金属表層の金属元素を分析した。なお、図7は、EPMA(X線マイクロアナライザ)による分析部位を示したものであり、図中23はめっき層であり、図中24はEPMA(X線マイクロアナライザ)分析部である。

[0073]

【表9】

供試品	ニッケル値(w t %)
めっきなし	0. 1
めっきあり	2. 39

[0074]

表9に示すように、ニッケルクロムめっき処理が施されていない供試品の内面では、0.1wt%のニッケル値を示すのに対し、ニッケルクロムめっき処理が施された供試品の内面では、2.39wt%のニッケル値を検出した。

[0075]

図8は、図7に示すニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓(CAC406製)呼び径25A・内容積40ml内面のEPMA(X線マイクロアナライザ)によるニッケル分布を示した写真であり、図9は、鉛分布を示した写真である。なお、EPMA(X線マイクロアナライザ)測定の加速電圧は30Kv、照射電流は10nAで実施した。

図8及び図9に示すように、ニッケルクロムめっき処理が施された供試品の内面(CAC406面)においては、ニッケルと鉛が測定面の部分的、且つ、略同位置に存在することが確認され、また、図10の電子顕微鏡写真から明らかであるように、この両元素の存在位置は、金属表面の結晶粒界位置と一致している。

複雑な流路を有する水栓等の配管器材は、砂型鋳造成形の際、砂粒と砂粒の隙 間が局部的に冷却が遅くなるために、この隙間に溶湯から放出されたガスが集中 して最終凝固部となり、その結果、配管器材の表面層、とりわけ、結晶粒界位置に融点の低い鉛が晶出する。この結晶粒界位置はくぼみ部となることから、図11に示すように、結晶粒界25に鉛26が偏析し、この上のくぼみ部にめっき液が残留して乾燥し、ニッケル塩27が付着したものと考えられる。水栓等の配管器材は、複雑な流路を有しているがゆえに、内部に残留しためっき液を排除しにくいことから、ニッケル塩の付着が顕著になったものと考えられる。

このことから、図11に示すように、結晶粒界25に鉛26が偏析し、その上にめっき液のニッケル塩27が付着したものと考えられる。

なお、図示しないが、ニッケルクロムめっき処理が施された供試品の外面(めっき面)においては、めっきの成分であるニッケルとクロムが測定面の全面にわたって検出され、塩素は、外面(めっき面)及び内面ともに確認されなかった。

以上のことから、ニッケルめっき等の処理を施した配管器材の内面には、ニッケルが付着していることが判った。

[0076]

次に、本発明の酸洗浄処理をCAC406製品に適用して、鉛及びニッケルの 浸出量を測定し、その測定結果を表10に示す。

供試品は、ニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓(CAC406製)呼び径25A・内容積40mlで実施した。酸洗浄の処理条件は、硝酸4wt%+塩酸0.4wt%、処理温度25℃、処理時間10分とし、供試品全体を浸漬処理した。浸出量は、JIS S3200-7「水道用器具における浸出性能試験方法」の規定に基づき、配管末端に設置される給水用具としてコンディショニング及び浸出試験を実施した浸出量の補正値である。

[0077]

【表10】

処理条件	鉛浸出量(mg/1)	ニッケル浸出量(m g/1)
未処理品	0. 04	0. 05
, 洗浄処理品	0. 003	0. 002

[0078]

表10に示すように、酸洗浄処理を施していない供試品(未処理品)の鉛浸出量は0.04mg/1であるのに対し、酸洗浄処理を施した供試品(洗浄処理品)の鉛浸出量は0.003mg/1であった。また、酸洗浄処理を施していない供試品(未処理品)のニッケル浸出量は0.05mg/1であるのに対し、酸洗净処理を施した供試品(洗浄処理品)のニッケル浸出量は0.002mg/1であった。したがって、本発明の酸洗浄処理を施すことにより、0.01mg/1以下という鉛溶出基準値、及び0.01mg/1、或いは0.02mg/1以下というニッケル溶出指針値を満足することが確認できた。

[0079]

次に、本発明の酸洗浄処理をC3771製品に適用して、鉛及びニッケルの浸出量を測定し、その測定結果を表11に示す。

供試品は、ニッケルクロムめっき処理が施された $10 \, \mathrm{K}$ ボール弁(C3771製)呼び径 $1/2 \, \mathrm{B}$ で実施した。酸洗浄の処理条件は、硝酸 $4 \, \mathrm{w} \, \mathrm{t}$ %+塩酸0. $4 \, \mathrm{w} \, \mathrm{t}$ %、処理温度 $25 \, \mathrm{C}$ 、処理時間 $10 \, \mathrm{D}$ とし、供試品全体を浸漬処理した。浸出量は、 $\mathrm{JIS} \, \mathrm{S} \, 3 \, 2 \, 0 \, 0 - 7$ 「水道用器具における浸出性能試験方法」の規定に基づき、配管途中に設置される給水用具としてコンディショニング及び浸出試験を実施した浸出量の補正値である。

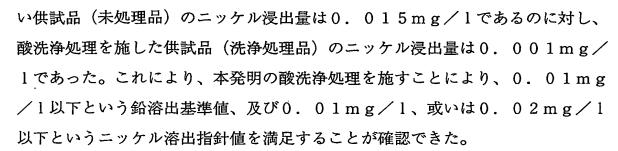
[0080]

【表11】

処理条件	鉛浸出量(mg/1)	ニッケル浸出量(m g/1)
未処理品	0. 008	0. 015
洗浄処理品	0. 001	0.001

[0081]

表11に示すように、酸洗浄処理を施していない供試品(未処理品)の鉛浸出量は0.008mg/lであるのに対し、酸洗浄処理を施した供試品(洗浄処理品)の鉛浸出量は0.001mg/lであった。また、酸洗浄処理を施していな



[0082]

図12は、ニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓(CAC406製)呼び径25A・内容積40mlに、本発明の酸洗浄処理を施した後の内面(CAC406面)のEPMA(X線マイクロアナライザ)によるニッケル分布を示した写真であり、図13は、鉛分布を示した写真であり、図14は、塩素分布を示した写真である。

図12に示すように、ニッケルは完全に除去されてなくなっており、また、図13に示すように、鉛もほとんど除去されていることが確認できた。なお、酸洗浄処理後の内面においては、図14に示すように、塩素が測定面の全面にわたって検出され、接液部表面にC1ーイオンによる膜を形成していることが確認された。また、図示しないが、酸洗浄処理後の外面(めっき面)においては、めっきの成分であるニッケルとクロムが測定面の全面にわたって検出されており、めっき面の外観等には全く影響はない。

[0083]

したがって、本発明の酸洗浄処理によれば、硝酸 $(0.5 \sim 7 \text{ w t }\%)$ や塩酸 $(0.05 \sim 0.7 \text{ w t }\%)$ 、とりわけ、硝酸が先ずニッケルに作用して、硝酸ニッケルの状態で配管器材の表面からニッケルを除去し、その後、直ちにニッケルの下方に存在する鉛に作用してこれを除去することから、一度の酸洗浄処理により、同時に鉛とニッケルを除去することができる。

なお、ニッケルは、例えば、水酸化ナトリウム等のアルカリ及び硫酸に対する 耐食材料であることから、これらの液では、その濃度や温度に係わらず、ニッケ ルを除去することができない。

このように、ニッケルクロムめっきを施した配管器材を処理するときに、本発明であれば、鉛とニッケルを除去できるが、アルカリ及び硫酸では、ニッケル下

方の鉛を除去しにくくなる。

[0084]

さらに、上述した鉛溶出防止法で説明したが、本発明は環境問題にも配慮した もので、廃液処理コストにも注意を払ったものである。

本発明は、脱脂工程13ではアルカリ洗剤を用いるが、ニッケルを取り除く酸洗浄工程19では硝酸(0.5~7wt%)と塩酸(0.05~0.7wt%)からなる混酸によって除去するものである。

即ち、図6に示すように、脱脂工程13で汚れたアルカリ洗剤と、酸洗浄工程19で重金属を含んだ混酸溶液を共に反応させ中和処理し、沈殿物・浮遊物を固体として取り除き、油分は分離して産廃処理することができるからである。なお、本実施形態では、鉛除去工程16の洗浄液は、酸洗浄工程19の洗浄液と同一であるので、脱脂工程13で汚れたアルカリ洗剤と反応させ中和処理し、沈殿物・浮遊物を固体として取り除き、油分は分離して産廃処理することができる。その後、無害となった中和水は、工業用水としての活用も可能である。

[0085]

また、図6に示すように、前記脱脂工程13後の水洗工程14から排出される 希薄なアルカリ性廃液と、前記鉛除去工程16後の水洗浄工程17、及び前記酸 洗浄工程19後の水洗工程20から排出される希薄な酸性廃液とを混合して中和 処理し、沈殿物・浮遊物を固体として取り除き、油分は分離して産廃処理するこ とができる。その後、無害となった中和水は、工業用水としての活用も可能であ る。その他、上記各排出液を既存のめっき処理液の中和処理にて無害化するよう にしてもよい。したがって、新たに廃液処理の設備を設ける必要がない。

なお、脱脂工程13で使用されたアルカリ洗剤廃水のmol濃度×廃水量で算出される値と、鉛除去工程16、及び酸洗浄工程19で使用された混酸廃水のmol濃度×廃水量で算出される値とを略等しく制御すれば、中和工程15で新たにアルカリ、或いは酸溶液を使用せずとも、両廃水を混ぜるのみで中和処理でき、効率的、且つ、量産コストを大幅に低減させることが可能となる。

[0086]

次に、本発明における鉛・ニッケル溶出防止法についての他例を説明する。

図15は、本発明における鉛・ニッケル溶出防止法の処理工程の他例を示した フローチャートであり、この処理工程は、鉛を含有してない、或いは鉛の含有量 が比較的少ない配管器材について特に好適である。

本実施形態における鉛・ニッケル溶出防止法を構成する湯洗工程12と、脱脂工程13と、脱脂工程13後の水洗工程14と、及び中和工程15は、上述した鉛溶出防止法における湯洗工程4と、脱脂工程5と、脱脂工程5後の水洗工程6と、及び中和工程7と同一の処理条件である。また、図15に示すように、めっき工程18前には鉛除去工程を設けず、酸洗浄工程19において、鉛とニッケルを除去する。なお、めっき工程16と、酸洗浄工程19と、酸洗浄工程19後の水洗工程20と、防錆工程21と、及び乾燥工程22は、上述した鉛・ニッケル溶出防止法における各工程と同一処理条件である。

[0087]

ここで、本発明の酸洗浄処理をC3771製品に実施して、各処理温度、処理時間での酸洗浄処理後の鉛及びニッケルの浸出量を測定し、その測定結果を表12に示す。

供試品は、ニッケルクロムめっき処理を施したJIS 10 Kボール弁 (C3771製) 呼び径1/2 Bで実施した。なお、鉛浸出量は、JIS S3200 - 7「水道用器具における浸出性能試験方法」の規定に基づき、配管途中に設置される給水用具としてコンディショニング及び浸出試験を実施した浸出量の補正値である。

[0088]



				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
——————————————————————————————————————	液濃度	温度	時間	鉛浸出量(mg/1)	ニッケル浸出量(m g / l)
硝酸	4w t%	10℃	30分	0. 002	0. 003
塩酸	0.4w t%				
硝酸	4w t%	25℃	10分	0. 002	0. 001
塩酸	0.4w t %				
硝酸	4w t%	50℃	10分	0. 001	0. 001
塩酸	0.4w t%				
硝酸	4w t %	25℃	5分	0. 009	0. 009
塩酸	0.4wt%				
硝酸	4w_t %	50℃	5分	0.002	0. 001
塩酸	0.4w t%				

[0089]

表 12に示すように、y=250/x(処理温度 10 $\mathbb{C} \le x \le 50$ \mathbb{C} 、処理時間 5 $\mathbb{C} \le y \le 30$ \mathbb{C})を満たす条件にて洗浄を行うことにより、過剰な処理温度や処理時間をかけることなく、0.01 $\mathbb{C} = y$ \mathbb{C}

[0090]

また、上述した実施形態で説明したが、本発明は環境問題にも配慮したもので、廃液処理コストにも注意を払ったものである。なお、上述した実施形態で説明しているので、その説明を省略する。

[0091]

次に、本発明の酸洗浄処理をCAC406製品に実施して、各処理条件でのニッケルの浸出量を測定し、その測定結果を表13に示す。なお、表中におけるNi溶出量及びNi除去量の単位はmg/1、Ni除去反応速度の単位はmg/1・秒である。

供試品は、ニッケルクロムめっき処理を施したJIS横水栓(CAC406製)呼び径25A・内容積40mlで実施した。なお、ニッケル浸出量は、JIS

S3200-7「水道用器具における浸出性能試験方法」の規定に基づき、配管末端に設置される給水用具として、コンディショニングを省略し、浸出試験を実施した。

[0092]

【表13】

供試品No.	酸洗浄前	Ni溶出量	酸洗浄条件				
	実測値A	補正值B	硝酸濃度	塩酸濃度	処理温度	処理時間 t	
1	2. 40	0, 096	4wt%	0. 4wt%	10℃	6秒	
2	2. 89	0.116	4wt%	0. 4wt%	10℃	20秒	
3	4. 34	0. 174	4wt%	0. 4wt%	10℃	40秒	
4	2. 92	0. 117	4wt%	0.4wt%	10℃	60秒	
5	2. 86	0.114	4wt%	0. 4wt%	10℃	600秒	
6	2. 93	0. 117	4wt%	0. 4wt%	15℃	60秒	
7	6. 42	0. 257	4wt%	0. 4wt%	25℃	6秒	
8	8. 36	0. 334	4wt%	0. 4wt%	25℃	20秒	
9	7. 72	0. 309	4wt%	0. 4wt%	25℃	40秒	
10	2.94	0.118	4wt%	0. 4wt%	25℃	60秒	
11	8. 63	0.345	4wt%	0. 4wt%	25℃	600秒	
12	5. 21	0. 208	4wt%	0.4wt%	30℃	60秒	
13	2.97	0.119	4wt%	0.4wt%	50℃	6秒	
14	5. 15	0. 206	4wt%	0. 4wt%	50℃	20秒	
15	6. 52	0. 261	4wt%	0.4wt%	50℃	40秒	
16	5. 38	0. 215	4wt%	0.4wt%	50℃	60秒	
17	1. 58	0. 06 3	4wt%	0. 4wt%	50℃	600秒	
18	2. 95	0.118	0. 5wt%	0.05wt%	25℃	60秒	
19	6. 28	0. 251	7wt%	0.7wt%	25℃	6秒	
20	7.36	0. 294	7wt%	0. 7wt%	25℃	20秒	
21	5. 65	0. 226	7wt%	0.7wt%	25℃	60秒	

供試品No.	酸洗浄後 Ni溶出量		Ni除去量(補正値)	Ni除去反応速度(実測値)	めっき面剝離	20. CT
	実測値C	補正值D	B-D	(A-C)/t	からら国外権	評価
11	0. 113	0. 005	0. 09	0. 381	なし	0
2	0.040	0.002	0. 11	0. 143	なし	0
3	0. 252	0.010	0. 16	0. 102	なし	0
4	0. 105	0.004	0. 11	0.047	なし	0
5	0. 106	0.004	0. 11	0.005	なし	0
6	0. 175	0. 007	0.11	0. 005	なし	0
7	0. 854	0. 034	0. 22	0. 928	なし	×
8	0. 057	0.002	0. 33	0. 415	なし	0
9	0. 086	0. 003	0. 31	0. 191	なし	0
10	0. 216	0.009	0. 11	0.045	なし	0
11	0. 231	0.009	0.34	0, 014	なし	0
12	0. 204	0.008	0. 20	0.008	なし	0
13	0. 131	0.005	0. 11	0.473	なし	0
14	0. 230	0.009	0. 20	0, 246	なし	0
15	0. 253	0.010	0. 25	0, 157	なし	0
16	0. 234	0.009	0. 21	0. 086	なし	0
17	0. 173	0. 007	0. 06	0.002	なし	0
18	0. 905	0. 036	0. 08	0.034	なし	×
19	0.818	0. 033	0. 22	0.910	あり	×
20	0. 936	0. 037	0. 26	0.321	あり	×
21	0. 160	0. 006	0. 22	0.092	あり	×

[0093]

配管器材内面のニッケルは、めっき液に含まれるニッケル塩の付着物であることから、酸洗浄処理前のニッケル溶出量は、表中の実測値に示すように、供試品によってかなりの差がある。

処理温度について

供試品No. $1 \sim No$. 17に示すように、 $10 \sim 15 \sim 25 \sim 30 \sim 50 \sim 0$ への何れの温度でも、所定のニッケル溶出指針値($0.01 \rm mg/l$ 、或いは $0.02 \rm mg/l$)を満足することができた。とりわけ、 $25 \sim 0$ (常温)における処理は、酸洗浄前のニッケル溶出量が約 $6 \sim 8 \rm mg/l$ と高いにも係わらず、上記ニッケル溶出指針値を満足することができた。

処理時間について

処理時間が6秒と短い場合には、供試品No.7に示すように、所定のニッケル溶出指針値を満足することができなかった。

処理濃度について

硝酸濃度が 0.5 w t %と薄い場合には、供試品N o.18に示すように、所定のニッケル溶出指針値を満足することができなかった。一方、硝酸濃度が 7 w t %と濃い場合には、供試品N o.19 ~ N o.21に示すように、所定のニッケル溶出指針値を満たすもの、及び満たさないものがあることに加え、配管器材外面(めっき面)が剥離してしまった。

したがって、本発明の酸洗浄処理により、めっきを施した配管器材にニッケル 溶出防止処理を行なうには、硝酸濃度を $0.5 \le 0.5 \le 1.5 \le 1.$

[0094]

表 13 に示す供試品 N o. 1 \sim N o. 5 、 N o. 7 \sim N o. 11 、 N o. 13 \sim N o. 17 の結果から導き出されたニッケル除去の反応速度を図 16 として、対数グラフ上に示す。

図16に示すように、酸洗浄開始時におけるニッケル除去の反応速度は、25 ℃(常温)の場合が最も速いことが判明した。洗浄温度50℃の場合の反応速度が、25℃の場合の反応速度の半分以下であり、10℃の場合よりも、やや速い程度にとどまっているのは、処理温度が50℃を上回ると、酸洗浄液中に沸騰による気泡が目立ち始め、被処理物である配管器材中にエアーポケットが生じ易くなり、洗浄液が配管器材表面に接液しない部分が発生するからである。

なお、ニッケル除去が進み、酸洗浄時間が60秒に近くなると、何れの温度で も略同じ反応速度となる。

したがって、本発明の酸洗浄処理により、めっきを施した配管器材のニッケル 溶出防止処理を行なうには、酸洗浄時間を少なくとも20秒以上とするのがよく 、好ましくは、60秒以上にするのがよい。さらに本発明の酸洗浄により、鉛の 溶出防止処理も行う場合には、上述したように酸洗浄時間を10分以上とするの がよい。

このように、本発明の酸洗浄を、とりわけ、常温域で行うことにより、反応速度が速く、配管器材表面の劣化がなく、所定の溶出指針値を満足することのできるニッケル除去処理を行うことができる。また、本発明の酸洗浄処理を行なうこ

とで、配管器材内面に付着したニッケルの他、配管器材の少なくとも接液部表層 に含有されるニッケルを好適に除去することができる。

また、本発明はめっきを施した配管器材に、硝酸と塩酸からなる混酸を用いて酸洗浄を行うことから、銅合金部の変色を生じることなく、ニッケルを除去することができる。鋳肌面に直接めっきを施した配管器材は、めっき層が均一になりにくいが、このような配管器材であっても、本発明のニッケル溶出防止法によれば、鋳肌の変色や、めっき面の外観を損なうことなく、ニッケルの除去を行うことができる。なお、鋳肌をバブ研磨してからめっきを施すような水栓等の配管器材では、めっき層を均一に保ち易いことから、銅合金部の変色をそれほど必要としない配管器材では、硝酸のみを用いた酸洗浄により、ニッケルを除去するようにしてもよい。

また、本実施形態においては、インヒビターとして塩酸を用いたが、酢酸やスルファミン酸などの有機酸を用いて、硝酸との混酸とし、ニッケルを除去するようにしてもよい。

[0095]

なお、本実施形態では、鉛・ニッケル溶出防止法を銅合金製の配管器材に適用 して説明してきたが、その他金属材料からなる配管器材等に適用することができ 、好適な脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を目的とした溶出防 止処理を行うことができる。

[0096]

また、C3771には脱亜鉛腐食を起こす欠点があるため、本願出願人が開発した銅基合金(特開平7-207387号)を用いることで、耐脱鉛及び耐脱亜鉛特性を有する配管器材を提供することができる。この銅基合金は、Cu59.0~62.0%、Pb0.5~4.5%、P0.05~0.25%、Sn0.5~2.0%、Ni0.05~0.30%を含有し、残りがZnと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有することを特徴とする耐食性及び熱間加工性に優れた銅基合金であり、又は、Cu59.0~62.0%、Pb0.5~4.5%、P0.05~0.25%、Sn0.5~2.0%、Ni0.05~0.30%、Ti0.02~0.15%を含有し、残りがZnと不可避不純物からなる組成(以上重量%)を有し、α+β組織を均一に細分化することを特徴とする耐食性及び熱間

加工性に優れた銅基合金である。

[0097]

更に、同出願人が開発した銅基合金(特願平9-105312号)を用いれば 、上記特性の他、熱間加工性及び耐応力腐食割れ特性を有する配管器材を提供す ることができる。この銅基合金の特徴は、Cu58.0~63.0%、Pb0.5~4.5%、 P0.05~0.25%、Sn0.5~3.0%、Ni0.05~0.30%を含有し、残部がZnと不 可避不純物からなる組成(以上重量%)を有し、α+β組織を均一に細分化して 耐食性及び熱間加工性に優れた銅基合金であり、更に、適切な抽伸加工及び熱処 理を施すことにより、引張り強さ、耐力、伸び等の機械的性質を向上させ、かつ 十分な内部応力を除去することにより、耐応力腐食割れ性にも優れた性質を有す る合金であり、又は、Cu58.0~63.0%、Pb0.5~4.5%、P0.05~0.25%、S n0.5~3.0%、Ni0.05~0.30%、Ti0.02~0.15%を含有し、残部がZnと不 可避不純物からなる組成 (以上重量%) を有し、α+β組織を均一に細分化して 耐食性及び熱間加工性に優れた銅基合金であり、更に、適切な抽伸加工及び熱処 理を施すことにより、引張り強さ、耐力、伸び等の機械的性質を向上させ、かつ 十分な内部応力を除去することにより、耐応力腐食割れ性にも優れた性質を有す る合金であることを特徴とする銅基合金であり、また、上記銅基合金でPとSn ・の組成比をP(%)×10=(2.8~3.98)(%)−Sn(%)となるように配分した銅基 合金である。

[0098]

【発明の効果】

以上のことから明らかなように、本発明よると、バルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛溶出量を大幅に削減することが可能となり、また、金属面の変色もなく、鉛溶出量が削減され、本発明は、配管器材としてその実用的価値が極めて高く、しかも、現状の製品に本発明をそのまま適用することができる等の有用な効果を有することが可能となった。

更には、表面にニッケルめっき等を施した配管器材において、配管器材内面に付着したニッケル、及び接液部表層に存在するニッケルを確実に除去することで、ニッケル溶出を防止し、また、効率的(処理温度、処理時間等)な鉛及びニッ

ケルの双方、或いは何れか一方の溶出防止処理ができると共に、各処理工程で用いた各種流体を中和処理し、工業用水として利用可能にすることにより、大幅なコスト削減を可能にし、環境への影響を十分配慮することが可能となった。

酸洗浄処理を常温で行なうことができることから、一連の処理工程の中では頻繁な温度変化がなく、処理における熱エネルギーのロスを抑えることができると共に、処理槽に加温装置などを設ける必要がなく、さらにコスト削減することが可能となった。

更には、防錆処理前において、50℃を超えるような高温に曝されることがないため、高温に起因する配管器材表面の変色を生じることなく、防錆処理を行なうことが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】

(a)専用容器を示した斜視図であり、(b)鋳造後加工したバルブ部品を専用容器に配置した説明図であり、(c)鋳造後加工した複数の部品で構成されたバルブ(完成品)を専用容器に配置した説明図である。

【図2】

(a) ワークにエアーポケットが生じない置き方を示した説明図であり、(b) ワークにエアーポケットが生じる置き方を示した説明図である。

【図3】

本発明における鉛溶出防止処理工程を示したブロック図である。

図4

本発明における鉛溶出防止処理工程の一例を示したフローチャートである。

【図5】

表4の結果を示したグラフである。

【図6】

本発明における鉛・ニッケル溶出防止処理工程の一例を示したフローチャート である。

【図7】

EPMA(X線マイクロアナライザ)による分析部位を示した供試品の断面図

である。

【図8】

ニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓(CAC406製)内面の EPMA(X線マイクロアナライザー)によるニッケル分布を示した写真である。

【図9】

ニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓(CAC406製)内面の EPMA(X線マイクロアナライザー)による鉛分布を示した写真である。

【図10】

ニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓(CAC406製)内面の電子顕微鏡写真である。

【図11】

ニッケルめっき等の処理が施された配管器材内面の結晶粒界における鉛とニッケルの存在状況を示した説明図である。

【図12】

ニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓(CAC406製)に、本発明の酸洗浄処理を施した後の内面(CAC406面)のEPMA(X線マイクロアナライザ)によるニッケル分布を示した写真である。

【図13】

ニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓(CAC406製)に、本発明の酸洗浄処理を施した後の内面(CAC406面)のEPMA(X線マイクロアナライザ)による鉛分布を示した写真である。

【図14】

ニッケルクロムめっき処理が施されたJIS横水栓(CAC406製)に、本発明の酸洗浄処理を施した後の内面(CAC406面)のEPMA(X線マイクロアナライザ)による塩素分布を示した写真である。

【図15】

本発明における鉛・ニッケル溶出防止処理工程の他例を示したフローチャートである。

【図16】

ニッケル除去反応速度を示したグラフである。

【符号の説明】

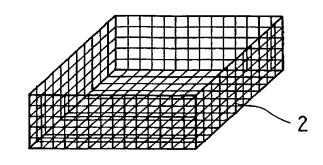
- 1 バルブ部品
- 1 a バルブ
- 2 専用容器
- 3 ベルトコンベア
- 4, 12 湯洗工程
- 5, 13 脱脂工程
- 6,14 水洗工程
- 7, 15 中和工程
- 8,19 酸洗浄工程
- 9,20 水洗工程
- 10,21 防錆工程
- 11 エアーポケット
- 16 鉛除去工程
- 17 水洗工程
- 18 めっき工程
- 22 乾燥工程

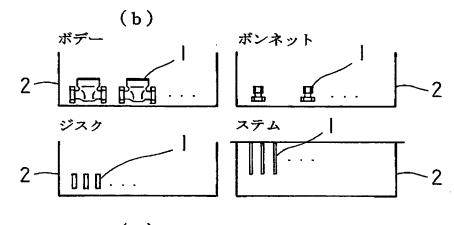


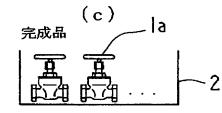
図面

【図1】

(a)





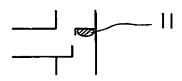


【図2】

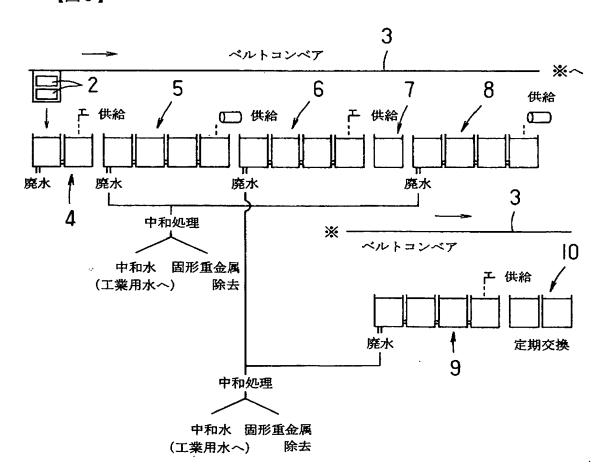
(a) エアーポケットのできない置き方



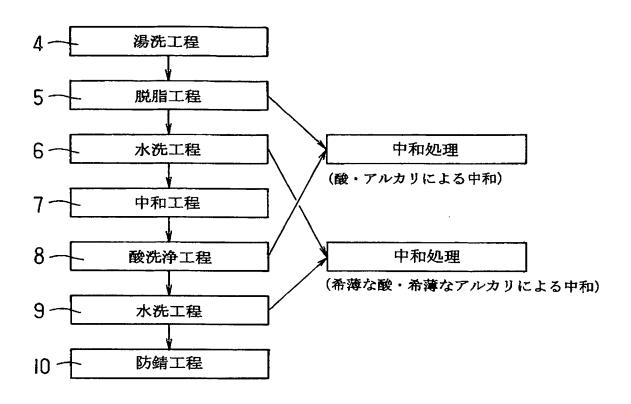
(b) エアーポケットのできる置き方



【図3】

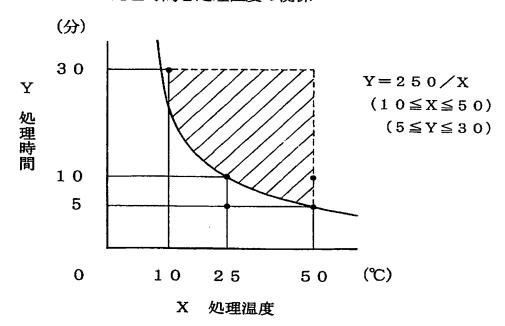


【図4】

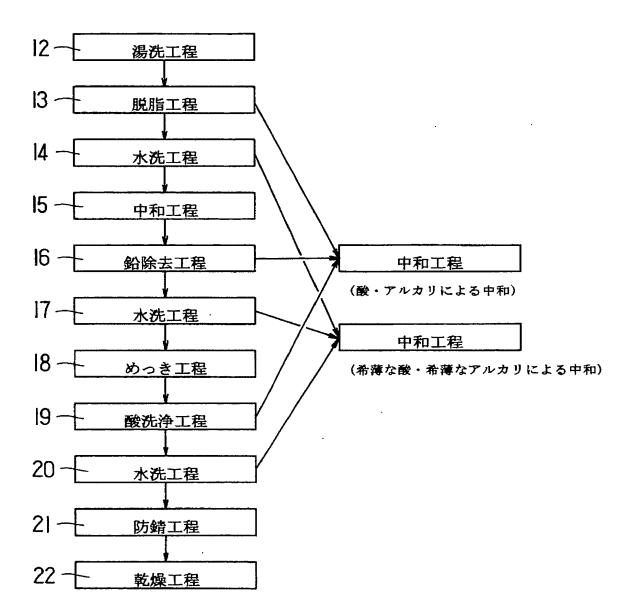


【図5】

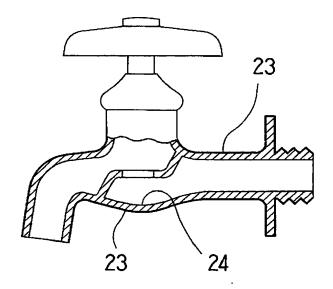
処理時間と処理温度の関係



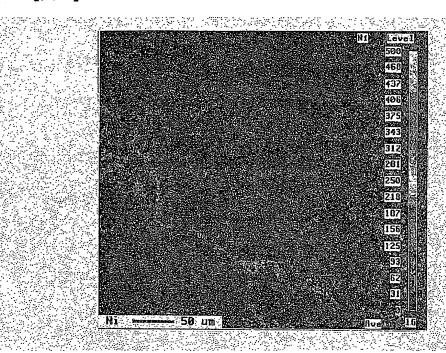




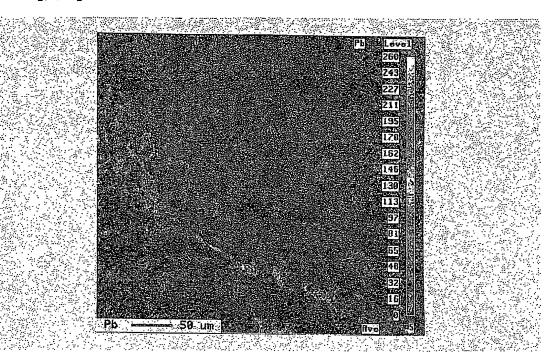
【図7】



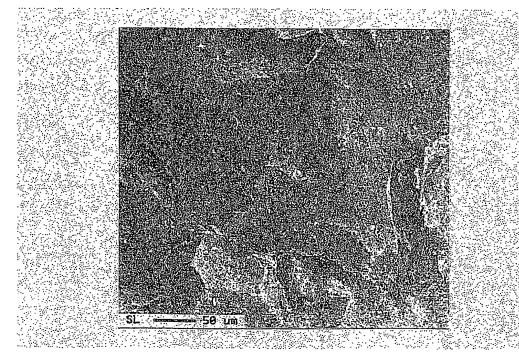
【図8】



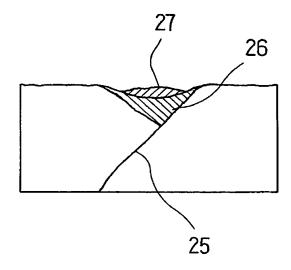
【図9】



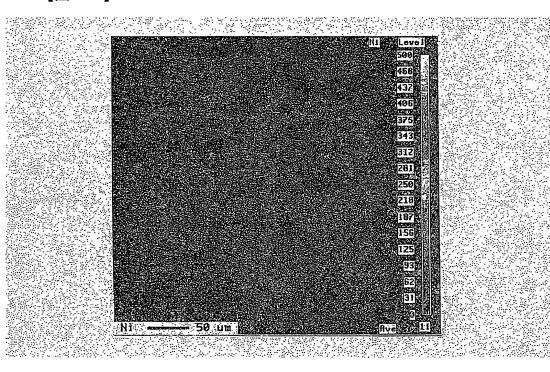
【図10】



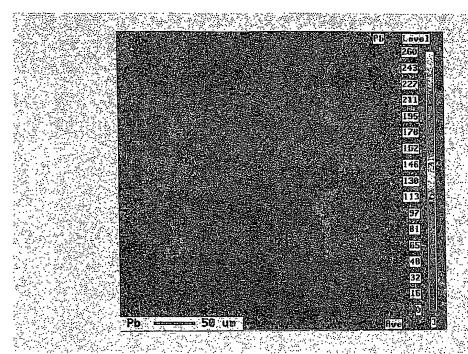
【図11】



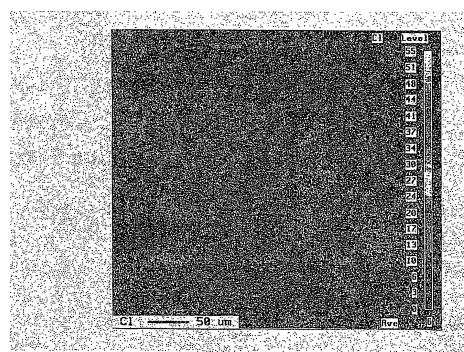
【図12】



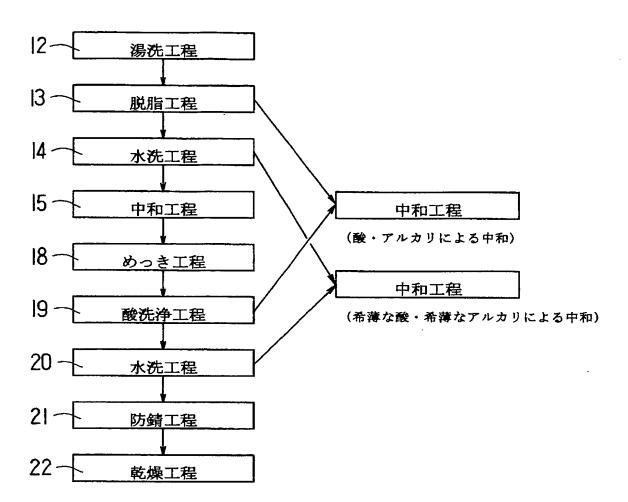
【図13】



【図14】

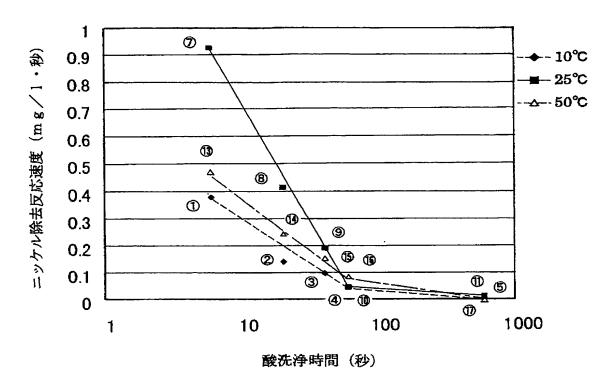






【図16】

ニッケル除去反応速度



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 配管器材内面に付着したニッケルを確実に除去することで、ニッケル 溶出を防止し、また、効率的(処理温度、処理時間等)な鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方の溶出防止処理を可能にすると共に、溶出防止処理に用いた 各種流体を中和処理し、工業用水として利用可能にすることにより、大幅なコスト削減を可能にし、環境への影響を十分配慮した技術を提供すること。

【解決手段】 硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を効果的に除去する処理温度と処理時間のもとで洗浄し、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を効果的に脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理するようにしたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

【選択図】

図 6

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-149913

受付番号 50300879599

書類名 特許願

担当官 植田 晴穂 6992

作成日 平成15年 6月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 5月27日

【特許出願人】

【識別番号】 390002381

【住所又は居所】 千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目10番1

【氏名又は名称】 株式会社キッツ

【代理人】 申請人

【識別番号】 100081293

【住所又は居所】 東京都港区新橋6丁目13番9号 鈴昌ビル2階

【氏名又は名称】 小林 哲男



特願2003-149913

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[390002381]

1. 変更年月日

1992年11月10日

[変更理由]

名称変更 住所変更

住 所

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目10番1

氏 名

株式会社キッツ